

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-044584

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

---

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B05D 5/04

---

(21)Application number : 08-199956

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1996

(72)Inventor : TANUMA TOSHIHIRO

---

## (54) ALUMINA SOL COATING SOLUTION AND RECORDING SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance coating stability and to suppress the generation of fine cracks at the time of the drying of coating in the production of an alumina coating layer good in ink absorbability of a recording sheet based on a transparent plastic sheet or the like.

**SOLUTION:** An alumina hydrate porous layer is formed by coating a base material with an alumina sol coating soln. containing alumina hydrate and polyvinyl alcohol, containing 0.1-10wt.% of boric acid or borate in terms of  $H_3BO_3$  with respect to polyvinyl alcohol and further containing an org. solvent with surface tension of 40dyn/cm or less in an amt. of 0.05-10% by wt. of the total alumina coating soln.

---

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-44584

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
B 4 1 M	5/00		B 4 1 M	5/00	B
B 0 5 D	5/04		B 0 5 D	5/04	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-199956

(22)出願日 平成8年(1996)7月30日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 田沼 敏弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外4名)

(54)【発明の名称】 アルミナゾル塗工液および記録シート

(57)【要約】

【課題】 透明プラスチックシートなどを基材とする記録シートのインク吸収性の良好なアルミナ塗工層の製造において、塗工安定性を高め、塗工乾燥時の微小クラックの発生を抑制する。

【解決手段】 アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、ポリビニルアルコールに対してH<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>換算で0.1~10重量%ホウ酸またはホウ酸塩を含有し、さらにアルミナ塗工液全体に対し0.05~10重量%の表面張力40dyn/cm以下の有機溶剤を含有するアルミナゾル塗工液を、基材に塗布してアルミナ水和物多孔質層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミナ水和物と、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩と、表面張力 $40\text{ dy n/cm}$ 以下の有機溶剤とを含有するアルミナゾル塗工液。

【請求項2】 ポリビニルアルコールに対して $\text{H}_3\text{BO}_3$ 換算で $0.1\sim 10$ 重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、塗工液に対して $0.05\sim 10$ 重量%の上記有機溶剤とを含有している請求項1記載のアルミナゾル塗工液。

【請求項3】 基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層が、アルミナ水和物に対して $5\sim 50$ 重量%のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $\text{H}_3\text{BO}_3$ 換算で $0.1\sim 10$ 重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、アルミナ水和物に対して $0.25\sim 50$ 重量%の表面張力 $40\text{ dy n/cm}$ 以下の有機溶剤とを含有するアルミナゾル塗工液から形成された記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナゾル塗工液、特に記録シートのインク受理層を形成するためのアルミナゾル塗工液、及びそれを利用した記録シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種学会、会議などのプレゼンテーション用として、従来のスライドプロジェクターに代わり、オーバーヘッドプロジェクターが用いられる機会が多くなっている。また印刷の分野でも、各種の出版物や包装などの用途で透明な印刷物が求められるようになっている。これらの透明なフィルムへの印字、印刷は、基材であるフィルムそれ自体にインクの吸収性がないため、一般の紙面上に行う印刷に比べ、印刷の速度や乾燥の面で特別の配慮が必要である。また、不透明なフィルム基材においても、インクの吸収性に乏しく同様な配慮が必要な場合が多い。

【0003】一方、特開平2-276670号公報などには、インクの吸収性を有さない透明な基材上に、アルミナ水和物を設けた記録シートが上記の問題点を解決でき、記録媒体として好適に使用できることが報告されている。この記録シートは、ポリエチレンテレフタレートなどの透明な基材の上に、主としてインク中の色素を吸着する多孔性アルミナ水和物からなる層を設けたものである。この多孔性アルミナ水和物層は、ペーマイト結晶粒子からなるアルミナゾルとポリビニルアルコール系のバインダーからなる塗工液を、基材に塗布し乾燥することにより形成される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミナゾルとポリビニルアルコール系バインダーとからなる塗工液は経時的に粘度が上昇する傾向にあって、塗工作

業が困難になるおそれがある。また、インク吸収性の良好な塗工層を得ようとする、乾燥時に微少なクラックが発生することがあった。これは、特開平7-76161号公報のように塗工液にホウ酸またはホウ酸塩を含有させることにより、かなりの程度改良できるものの、微小クラックの発生や、塗工時の塗工液の基材上での濡れ性、塗工作業と塗工層の安定性は十分とは言えるものではなかった。また、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールなども問題となっており、より平滑で均質な表面仕上げが望まれている。本発明は、インク吸収性の良好なアルミナ塗工層を製造する場合に、乾燥時の微小クラックを抑制し、塗工液の基材上での濡れ性を良くし、さらに塗工安定性を向上させることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルミナ水和物と、ポリビニルアルコールと、ホウ酸またはホウ酸塩と、表面張力 $40\text{ dy n/cm}$ 以下の有機溶剤とを含有するアルミナゾル塗工液、および、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートであって、該アルミナ水和物層が、アルミナ水和物に対して $5\sim 50$ 重量%（外掛け基準。以下、特に記載のない限り同じ）のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールに対して $\text{H}_3\text{BO}_3$ 換算で $0.1\sim 10$ 重量%のホウ酸またはホウ酸塩と、アルミナ水和物に対して $0.25\sim 50$ 重量%の表面張力 $40\text{ dy n/cm}$ 以下の有機溶剤とを含有するアルミナゾル塗工液から形成された記録シートを提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】アルミナ水和物は、基材の表面に塗布して多孔質層を形成したときインク中の溶媒などを効果的に吸収できるものであればいずれのものを用いてもよいが、ペーマイト（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $n=1\sim 1.5$ ）が特に好ましく使用できる。本発明においてアルミナゾル塗工液とは、上記アルミナ水和物からなるコロイド粒子が溶媒中に分散したゾル状態をとる。

【0007】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布して得られるアルミナ水和物層は、記録シートのインク受理層として好適である。アルミナ水和物層の細孔構造は、実質的に、半径が $1\sim 15\text{ nm}$ の細孔からなり、細孔容積が $0.3\sim 1.0\text{ ml/g}$ であるのが好ましい。このようなアルミナ水和物層は、十分なインク吸収性を有し、かつ透明性もあるので好ましい。このとき、基材が透明シートであれば塗工後のシートも透明なものを得られる。基材が不透明である場合にも基材の質感を損なわないで表面にアルミナ水和物層を形成することができ、塗工後のシートには高品質の画像を形成することができる。

【0008】望ましくは、これらの物性に加え、アルミナ水和物層の平均細孔半径が $1.5$ から $8\text{ nm}$ であり、

その平均細孔半径の±1 nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の45%以上である場合は、特に定着性と透明性の両立の観点から好ましい。平均細孔半径が4.5~7 nmであり、その平均細孔半径の±1 nmの半径を有する細孔の容積が全細孔容積の55%以上であることが、さらに好ましい。なお、本発明における細孔半径分布の測定は窒素吸脱着法による。

【0009】本発明においては、塗工液中のアルミナ水和物の含有量は10~30重量%が好ましい。溶媒としては水が好ましく使用される。

【0010】本発明の塗工液は、バインダーとしてポリビニルアルコールを含む。ポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ水和物に対してポリビニルアルコールが5~50重量%になるようにするのが好ましい。バインダーの使用量がこの範囲に満たない場合は、アルミナ水和物層の機械的強度が不十分となり、逆に上記範囲を超える場合には、アルミナ水和物層のインク吸収性を阻害する恐れがあるので好ましくない。バインダーのポリビニルアルコールは、ケン化度90%以上、重合度500以上が好ましい。重合度の上限は特にないが、通常、5,000以下である。

【0011】本発明の塗工液は、バインダーであるポリビニルアルコール固形分に対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩を含有する。 $H_3BO_3$ 換算の含有量が0.1重量%に満たない場合には、ホウ酸またはホウ酸塩の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、吸着量増大などの効果が期待できないので好ましくない。逆に $H_3BO_3$ 換算の含有量が10重量%を超える場合には、塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が悪くなるので好ましくない。より好ましいホウ酸またはホウ酸塩の含有量は $H_3BO_3$ 換算で1~5重量%である。

【0012】ホウ酸としては、オルトホウ酸( $H_3BO_3$ )だけでなく、メタホウ酸( $HBO_2$ )、次ホウ酸( $H_2B_2O_4$ )なども使用できる。ホウ酸塩はこれらのホウ酸の可溶性塩が好ましく使用でき、具体的には、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 、 $KBO_2$ 、 $NH_4HB_4O_7 \cdot 3H_2O$ 、 $NH_4BO_2$ などが挙げられる。

【0013】また、本発明の塗工液は、表面張力40 dy n/cm以下の有機溶剤を、塗工液全体に対して0.05重量%~10重量%含有する。有機溶剤の含有量が0.05重量%未満の場合は、本発明の効果が十分発現せず、塗工乾燥時の微小クラックの発生防止、塗工作业と塗工層の安定性の向上などの効果が期待できないので好ましくない。逆に、有機溶剤の含有量が10重量%を超える場合には、塗工安定性が悪化し、アルミナ水和物層のインク吸収量が減少するので好ましくない。より好ましい有機溶剤の使用量は0.5~4重量%である。表面張力が40 dy n/cm以下であるのが好ましいの

は、比較的少量の添加で塗工液の表面張力を大幅に下げることができるからである。表面張力が40 dy n/cmよりも大きいと、少量の添加では十分に塗工液の表面張力が下がらないおそれがある。表面張力は小さいほど好ましいので特に下限はないが、実用上、20~35 dy n/cmが特に好ましい。

【0014】本発明において用いられる有機溶剤が満たすべき要件としては、アルミナ水和物と溶剤との親和性の要請から、水と任意の割合で混合できることがある。また、乾燥時に塗工表面に最後まで残る必要があるので、この有機溶剤の沸点は100℃以上であることが好ましい。有機溶剤の好ましいその他の特性としては、刺激臭が少ないこと、毒性が小さいことなどがある。

【0015】表面張力40 dy n/cm以下で、水溶性の有機溶剤として具体的には、プロピレングリコールのほか、エチレングリコール系、ジエチレングリコール系、プロピレングリコール系のエーテル、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルを用いることができ、更にジメチルホルムアミドなどが好適に使用できる。

【0016】塗工液の塗布方法は、各種基材上にダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなどを用いて塗布するのが好ましい。塗膜の厚さは各プリンター等の仕様、記録に用いられるインクやその溶剤の種類、インク量などによって適宜選択することができる。

【0017】本発明のアルミナゾル塗工液を基材上に塗布し乾燥することにより、基材上にアルミナ水和物層が形成された記録シートが得られる。かかる場合、該アルミナ水和物層は、ポリビニルアルコール、ホウ酸またはホウ酸塩、および有機溶剤が含有されている記録シートが得られる。本発明では、アルミナ水和物に対して5~50重量%のポリビニルアルコールと、0.25~50重量%の有機溶剤と、ポリビニルアルコールに対して $H_3BO_3$ 換算で0.1~10重量%のホウ酸またはホウ酸塩とを含有する塗工液が使用される。

【0018】この記録シートは、表面が平滑である。また、インクの吸収性が良好で、色素の定着も良好である。特にインクジェットプリンター用の記録媒体として好ましく使用することができる。

【0019】本発明の塗工液において、表面張力40 dy n/cm以下の有機溶剤を添加することによる微小クラック抑制、塗工安定性の向上の機構は明らかではないが、塗工液の表面張力が低下し、塗工液と基材表面との濡れ性が良くなるためであると考えられる。

10

20

30

40

50

## 【0020】

## 【実施例】

## 実施例1

アルミニウムアルコキシドの加水分解、解膠法で合成した固形分18.35重量%のペーマイトゾル100gに $H_3BO_3$ の5重量%水溶液2gを加えて、40℃に加熱し、ポリビニルアルコール（ケン化度97%、重合度2300）の10重量%水溶液20.2g、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル2.5gを混合して、固形分16重量%の塗工液とした。

【0021】この塗工液を、透明なポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ125 $\mu m$ ）上に、乾燥後の塗工量が23g/ $m^2$ となるようにバーコーターにより塗工し、65℃のオープン中で乾燥した後、140℃で熱処理を行った。この結果得られたペーマイトからなる多孔質塗工層は、その表面の仕上がりが平滑であった。また、塗工層に微小クラックの発生は見られず、その安定性も良好であった。塗工フィルムのヘイズ値は4.2であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6nm、細孔容積は0.5ml/gであり、インクジェットプリンターで記録するのに十分な吸収性を有していた。

## 【0022】実施例2

添加する有機溶剤がプロピレングリコールモノメチルエーテルである以外は実施例1と同様にして記録シートを得た。微小クラックは見られず、塗工層の安定性も良好であった。ヘイズ値は5.0であった。また、この層の多孔質層の平均細孔半径は5.5nm、細孔容積は0.5ml/gであり、実施例1の記録シートと同様の吸収性を有していた。

## 【0023】比較例1

実施例1と同様にして、アルミナゾルと、ポリビニルアルコール溶液と、有機溶剤は用いるが、 $H_3BO_3$ は添加しないで塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムはA4判の面積の中に無数の微小クラック（長さ1mm程度）がみられ、ヘイズ値は5.6であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.6nm、細孔容積は0.5ml/gであった。上記の実施例と比較し、この比較例においては、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールが目立ち、表面仕上りの均質性において劣っていた。

## 【0024】比較例2

実施例1と同様にして、アルミナゾルと、ポリビニルアルコール溶液と、 $H_3BO_3$ は用いるが、有機溶剤は添加しないで塗工液を調製し、実施例と同様にして塗工フィルムを得た。得られた塗工フィルムはA4判の面積の中にいくつかの微小クラック（長さ1mm程度）がみられ、ヘイズ値は5.3であった。また、この多孔質層の平均細孔半径は5.5nm、細孔容積は0.5ml/gであった。上記の実施例と比較し、この比較例においては、表面にできるクレーター状のへこみや、ピンホールが目立ち、表面仕上りの均質性において劣っていた。

## 【0025】

【発明の効果】本発明のアルミナゾル塗工液は、乾燥後の表面の仕上がりがより平滑である。この塗工液は、塗工作業の際の安定性が良好で、塗工し乾燥した後の微小クラックの発生がほとんどなく、インクの吸収性の良好な欠点のないアルミナ層が得られる。この塗工液を塗布乾燥して得られる塗工層はヘイズが低く透明性に優れるのでヘイズ（曇り）の抑制に効果を有し、吸収性も良好である。